

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-243442
(P2000-243442A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平11-41102	(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成11年2月19日(1999.2.19)	(72)発明者	鳥井田 昌弘 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学 株式会社内
		(72)発明者	尾身 毅彦 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学 株式会社内
		(72)発明者	丹 弘明 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学 株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いた二次電池

(57)【要約】

【課題】 充放電特性、負荷特性、低温特性に優れた非水電解液およびそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

$$R(O)_nCOOCH_2CH_2CN \quad [1]$$

(式〔1〕中、Rは水素、炭素数1～10の炭化水素基または $-CH_2CH_2CN$ であり、nは0又は1である)

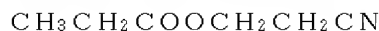
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。



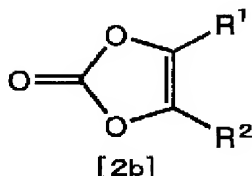
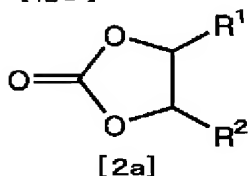
(式〔1〕中、Rは水素、炭素数1～10の炭化水素基または $-CH_2CH_2CN$ であり、nは0又は1である)

【請求項2】 前記一般式〔1〕で表される化合物が、次の化学式で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。



【請求項3】 前記の非水溶媒が、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物と、一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとを含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【化1】



(式〔2a〕または〔2b〕中、R1およびR2は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、R1およびR2は同一であっても異なってもよい。)

【請求項4】 前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルが、プロピレンカーボネートまたはブチレンカーボネートであることを特徴とする請求項3記載の非水電解液。

【請求項5】 前記鎖状炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項3記載の非水電解液。

【請求項6】 前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物が、非水溶媒中に少なくとも0.001重量%以上含まれていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項7】 電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項8】 請求項1ないし2のいずれかに記載の非水電解液を含む二次電池。

【請求項9】 負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピング可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、請求項1ないし2記載のいずれかの非水電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項10】 前記リチウムイオンのドーピング・脱ドーピング可能な炭素材料が、X線解析で測定した(002)面における面間隔距離(d002)が、0.340nm以下であることを特徴とする請求項9記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、充放電特性に優れた非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。より詳細には、シアノエチル基を含む化合物を含有するリチウム二次電池に適した非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電圧でかつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性などの信頼性も高いので、民生用電子機器の電源として広く用いられている。

【0003】このような電池として非水電解液二次電池があり、その代表的存在は、リチウムイオン二次電池である。それに用いられる非水溶媒として、誘電率の高いカーボネート化合物が知られており、各種カーボネート化合物の使用が提案されている。また電解液として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの前記高誘電率カーボネート化合物溶媒と、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒との混合溶媒に、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 Li_2SiF_6 などの電解質を混合した溶液が用いられている。

【0004】一方で、電池の高容量化を目指して電極の研究も進められており、リチウムイオン二次電池の負極として、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が用いられている。特に黒鉛などの高結晶性炭素は、放電電位が平坦であるなどの特徴を有していることから、現在市販されているリチウムイオン二次電池の大半の負極として採用されている。

【0005】しかしながら、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いる場合、電解液用の非水溶媒として、凝固点の低い高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネートや1,2-ブチレンカーボネートを用いると、充電時に溶媒の還元分解反応が起こり、活物質であるリチウムイオンの黒鉛への挿入反応はほとんど進行しなくなり、電解液の機能を果たさなくなる。その結果、特に初回の充放電効率は極端に低下する。

【0006】このため、電解液に使用される高誘電率の非水溶媒として、常温で固体ではあるものの、還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートをプロピレンカーボネートに混合することにより、非水溶媒の還元分解反応を抑える試みがなされている。さらに還元分解反応の抑制に加えて非水溶媒の粘度特性を改善するため、低粘度溶媒との組み合わせ方を工夫したり、様々な添加剤を加えたり、電解液中のプロピレンカーボネ

ートの含有量を制限することなどが提案されている。これらの対策により、電池の充放電特性及び低温特性の向上が図られてきたが、現在ではより高性能の電解液が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の要請に応えるために、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合であっても、溶媒の還元分解反応が抑制され、電池にすぐれた充放電効率、負荷特性及び低温特性を与える非水電解液の提供を目的とする。また、この非水電解液を含む二次電池の提供を目的とする。

【0008】

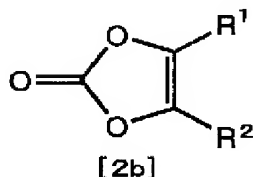
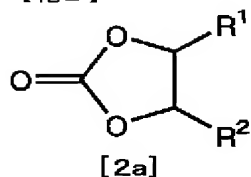
【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解液は、一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなる非水電解液に関する。



(式〔1〕中、Rは水素、炭素数1～10の炭化水素基または $-CH_2CH_2CN$ であり、nは0又は1である)

【0009】また、前記の非水溶媒が、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物と、下記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとから構成されていると一層優れた非水電解液を提供することができる。

【化2】



(式〔2a〕または〔2b〕中、R1およびR2は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、R1およびR2は同一であっても異なってもよい。)

【0010】さらに、これら非水電解液は、電解質としてのリチウム塩が溶解した非水電解液であると、一次電池または二次電池用の電解液として有効に利用することができる。

【0011】本発明は、また、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、前記非水電解液を含む二次電池に関する。

【0012】

【発明の具体的説明】次に、本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた非水電解液二次電池について具体的に説明する。本発明に係る非水電解液は、シアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と、電解質とからなっており、各々について詳述する。

【0013】シアノエチル基を含む化合物

本発明で非水溶媒に含有させるシアノエチル基を含む化合物としては下記一般式〔1〕で表される化合物が使用される。なお、本発明においてシアノエチル基とは $-CH_2CH_2CN$ を示す。



【0014】前記式〔1〕中において、Rは水素、炭素数1～10の炭化水素基または $-CH_2CH_2CN$ であり、nは0又は1である。Rとしては、具体的には水素、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、メタクリル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチレンプロピル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチル-2-メチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、その他、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数1～10の直鎖または分岐アルキル基またはシアノエチル基を挙げることができる。

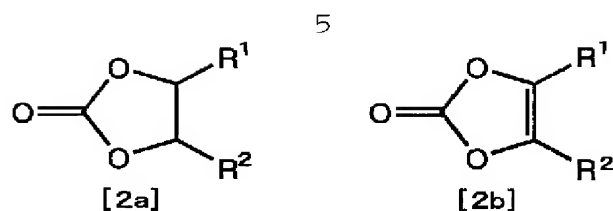
【0015】前記一般式〔1〕で表わされる化合物の中で、特に好ましい化合物として具体的には、2-シアノエチルプロピオネート、メチル-2-シアノエチルカーボネートなどが挙げられる。このような前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物には、充電時における非水溶媒の還元分解反応を抑制し、充放電効率を改善する効果がある。

【0016】非水溶媒

本発明に係る非水電解液では、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒が使用される。このシアノエチル基を含む化合物は、一般に使われる非水溶媒への添加剤として、あるいは非水溶媒を構成する一溶剤として使用することができる。シアノエチル基を含む化合物は非水溶媒全体(シアノエチル基を含む化合物と非水溶媒との合計量)に対して0.001重量%以上、好ましくは0.01～99.5重量%、さらに好ましくは0.01～70重量%、特に好ましくは0.05～30重量%の量で含まれていることが望ましい。本発明に係る非水電解液では、特に上記シアノエチル基を含む化合物と下記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを含む非水溶媒を使用することが好ましい。

【0017】使用できる非水溶媒としては、下記に示す一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを挙げることができる。

【化3】



ここで、式〔2a〕または〔2b〕において、R1およびR2は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、R1およびR2は同一であっても異なってもよい。この中でアルキル基としては、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基を例示することができる。

【0018】このような式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステル例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。特に、誘電率が高く、粘度及び凝固点の低いプロピレンカーボネートが好適に使用される。また、これら環状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0019】鎖状炭酸エステルとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。これら鎖状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0020】このような鎖状炭酸エステルが非水溶媒中に含まれていると、非水電解液の粘度を低くすることが可能となり、電解質の溶解度をさらに高め、常温または低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができる。このため電池の充放電効率、および、例えば、低温における充放電効率や、低温における負荷特性のような低温特性を改善することができる。

【0021】非水溶媒として前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを用いる場合は、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物は、それを含む非水溶媒全体（前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物と、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとの合計量）に対して0.001重量%以上、好ましくは0.01～99.5重量%、さらに好ましくは0.01～70重量%、最も好ましくは0.05～30重量%の量で含まれていることが望ましい。

【0022】このような混合割合で前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物がそれを含む非水溶媒全体に含まれていると、充電時に起こる溶媒の還元分解反応を低く抑えることができ、電池の充放電効率の向上および低温特性の改善を図ることができる。また、

非水溶媒中の、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの混合割合は、重量比で表して、環状炭酸エステル：鎖状炭酸エステルが、0：100～100：0、好ましくは5：95～95：5、特に好ましくは20：80～85：15である。

【0023】したがって、本発明に係わる好ましい非水溶媒は、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチルを含む化合物と、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または前記鎖状炭酸エステルを含むものである。またそれらに加えて、通常電池用非水溶媒として広く使用されている溶媒をさらに混合使用することも可能である。使用できる溶媒の例として具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状エステル；リン酸トリメチルなどのリン酸エステル；ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフランなどの環状エーテル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート；γ-ブチロラクトンなどの環状エステル；スルホランなどの環状スルホン；N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート；N-メチルピロリドンなどの環状アミド；N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア；4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-メトキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アクリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカ

ーボネートなどの環状炭酸エステル；4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートなどのビニルエチレンカーボネート誘導体；4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5,5-トリメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ビニルエチレンカーボネート誘導体；4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；下記一般式で表わされる化合物などが挙げられる。 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{H}$ 、 $\text{HO}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_b\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_d\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_f\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_g\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_h\text{CH}_3$ （ Ph はフェニル基）、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_i\text{CO}\{\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_j\text{OCH}_3$ （前記の式中、 $a\sim f$ は5～250の整数、 $g\sim j$ は2～249の整数、 $5\leq g+h\leq 250$ 、 $5\leq i+j\leq 250$ である。）

【0024】非水電解液

本発明の非水電解液は、前述した特定のシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなり、例えば前述した特定のシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒に電解質を溶解してなるものである。使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

【0025】電解質の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。 LiOSO_2R^3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^4)(\text{SO}_2\text{R}^5)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^6)(\text{SO}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{R}^8)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^9)(\text{SO}_2\text{OR}^{10})$ （ここで、 $\text{R}^3\sim\text{R}^{10}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）

これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種

以上を混合して使用してもよい。

【0026】これらの内、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiOSO_2R^3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^4)(\text{SO}_2\text{R}^5)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^6)(\text{SO}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{R}^8)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^9)(\text{SO}_2\text{OR}^{10})$ が好ましい。

【0027】このような電解質は、通常、0.1～3モル／リットル、好ましくは0.5～2モル／リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0028】本発明における非水電解液は、前述の特定のシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とを必須構成成分として含むが、必要に応じて他の添加剤等を加えてもよい。

【0029】以上のような本発明に係る非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として好適であるばかりでなく、一次電池用の非水電解液としても用いることができる。

【0030】二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極と、正極と、前記の非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0031】負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料のいずれを用いることができる。これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズなどが用いられる。

【0032】負極活物質として、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔(d002)が0.340nm以下の炭素材料が好ましく、密度が1.70g/cm³以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましい。このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0033】正極を構成する正極活物質としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が挙げられる。これ等の中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属またはリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属の複合酸化物と炭素材料との混合物を用いることもできる。

【0034】セパレータは多孔性の膜であって、通常微多孔性ポリマーフィルムが好適に使用される。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示することができる。

【0035】このような非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明するが、各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータは、前記したものが共通して使用される。

【0036】例えば、円筒型非水電解液二次電池の場合には、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されている。

【0037】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、コイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレスの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納されている。

【0038】

【実施例】以下、実施例および比較例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0039】

【実施例1】＜非水電解液の調製＞プロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）とを、PC：DEC＝55：45（重量比）の割合で混合した後、この混合溶媒99重量部に対して下記式で表わされる2-シアノエチルプロピオネート（1CE-PPE）を1重量部添加し、1CE-PPEの量が非水溶媒全体（PCとDECと1CE-PPEとの合計量）に対して1重量％となるように非水溶媒を調製した。次に電解質であるLiPF₆を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル／リットルとなるように非水電解液を調製した。



【0040】＜負極の作製＞大阪ガス（株）製のメソカーボンマイクロビーズ（商品名；MCMB6-28、 $d_{002}=0.337\text{nm}$ 、密度 2.17g/cm^3 ）の炭素粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させて帯状の炭素負極を得た。乾燥後の負極合剤の厚さは $25\mu\text{m}$ であった。さらに、この帯状電極を直径 15mm の円盤状に打ち抜いた後、圧縮成形して負極電極とした。

【0041】＜正極の作製＞本庄ケミカル（株）製のLiCoO₂（製品名；HLC-21、平均粒径 $8\mu\text{m}$ ）微粒子91重量部と、導電材としてのグラファイト6重

量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを得た。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形によって帯状正極を得た。乾燥後の正極合剤の厚さは $40\mu\text{m}$ であった。その後、この帯状電極を直径 15mm の円盤状に打ち抜くことによって正極電極とした。

【0042】＜電池の作製＞このようにして得られた円盤状負極および円盤状正極、さらに厚さ $25\mu\text{m}$ 、直径 19mm の微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータを用意した。ステンレス製の2032サイズの電池缶内に、負極、セパレータ、正極の順序で各々を積層した後、セパレータに前記非水電解液を注入した。その後、電池缶内にステンレス製の板（厚さ 2.4mm 、直径 15.4mm ）を収納し、さらにポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶（蓋）をかした。この結果、電池内の気密性が保持でき、直径 20mm 、高さ 3.2mm のボタン型非水電解液二次電池が得られた。

【0043】＜放電容量の測定＞このようにして得られた二次電池の放電容量を室温にて次の方法で測定した。なお、本実施例では、負極にリチウムイオンがドーパされる電流方向を充電、脱ドーパされる電流方向を放電とした。充電は、 4.1V 、 1mA 定電流定電圧充電方法で行い、充電電流が $50\mu\text{A}$ 以下になった時点で終了とした。放電は、 1mA の定電流で行い、電圧が 2.7V に達した時点で終了した。この充放電サイクルの充電容量と放電容量とから、次式により充放電効率を計算した。その結果を表1に表わす。

$$\text{充放電効率}(\%) = \{ \text{放電容量}(\text{mAh/g}) \} / \{ \text{充電容量}(\text{mAh/g}) \} \times 100$$

【0044】

【実施例2】実施例1において、2-シアノエチルプロピオネート（1CE-PPE）の代わりに下記式で表わされるメチル-2-シアノエチルカーボネート（1CE-MCE）を使用した以外は実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にして電池の充放電効率を評価した。結果を表1に表わす。



【0045】

【比較例1】実施例1において、2-シアノエチルプロピオネート（1CE-PPE）を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にして電池の充放電効率を評価した。結果を表1に表わす。

【0046】

【表1】

	シアノエチル基を含む化合物 (略称)	溶媒組成(重量比)		初 回 充放電効率 (%)	2サイクル目 充放電効率 (%)
		PC+DEC*	シアノエチル基を含む化合物		
実施例1	1CE-PPE	99	1	69.5	92.9
実施例2	1CE-MCE	99	1	68.9	94.3
比較例1	なし	100	なし	26.2	96.4

* PC : DEC = 55 : 45 (重量比)

【0047】

【発明の効果】本発明の非水電解液は、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合に起こる溶媒の還元分解反応を低く抑制することができる。その結果、この非水電*

10* 解液を用いた二次電池は、充放電特性、負荷特性、低温における電池特性に優れている。従って、この非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として特に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 BB01 BB02 BB05 BC06
5H014 AA02 AA06 EE05 EE08 EE10
HH00
5H029 AJ02 AK02 AK03 AL06 AL07
AL08 AL12 AM02 AM07 BJ03
DJ09 EJ12 HJ02

PAT-NO: JP02000243442A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000243442 A
TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC
SOLUTION AND SECONDARY
BATTERY USING SAME
PUBN-DATE: September 8, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TORIIDA, MASAHIRO	N/A
ONOMI, TAKEHIKO	N/A
TAN, HIROAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI CHEMICALS INC	N/A

APPL-NO: JP11041102
APPL-DATE: February 19, 1999

INT-CL (IPC): H01M010/40 , H01M004/02 , H01M004/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic solution excellent in charge/ discharge characteristics, load characteristics, and low-temperature characteristics, and a secondary battery using the same.

SOLUTION: This nonaqueous electrolytic solution is composed of a

nonaqueous solvent containing a compound including a cyanoethyl group expressed by a general expression [1] and an electrolyte. The expression [1] is $R(O)_nCOOCH_2CH_2CN$. In the expression [1], R is hydrogen, a hydrocarbon group of 1C to 10C, or $-CH_2CH_2CN$, and n is 0 or 1.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO